

PUB-NO: FR002688010A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: FR 2688010 A1

TITLE: Process for the formation, on a  
steel or steel alloy component, of a surface layer of a  
sulphide compound exhibiting antifriction properties

PUBN-DATE: September 3, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

PATRICK, JACQUOT

ERIC, DENISSE

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

INNOVATIQUE SA

COUNTRY

FR

APPL-NO: FR09202487

APPL-DATE: March 2, 1992

PRIORITY-DATA: FR09202487A ( March 2, 1992)

INT-CL (IPC): C23C008/08

EUR-CL (EPC): C23C008/38

US-CL-CURRENT: 427/569

ABSTRACT:

The process consists in placing the components to be treated in a leakproof vessel (1) inside which a relative vacuum is produced, in raising these articles to a cathode potential so as to generate between these articles and an

anode an electroluminescent discharge situated in the abnormal discharge region of the voltage/anode/cathode current intensity curve, and in obtaining the formation of a plasma on the articles, and in introducing into the vessel (1), in the presence of this plasma, a sulphur-carrier gas such as, for example, hydrogen sulphide  $H_2S$  so as to obtain, by virtue of a dissociation phenomenon generated by the plasma, a surface sulphiding of the article.

The invention makes it possible in particular to solve the contamination problems which affected the electrolytic treatment processes employed hitherto.

<IMAGE>

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 688 010

(21) N° d'enregistrement national : 92 02487

(51) Int Cl<sup>8</sup> : C 23 C 8/08

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 02.03.92.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 03.09.93 Bulletin 93/35.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : INNOVATIQUE (S.A.) — FR.

(72) Inventeur(s) : Jacquot Patrick et Denisse Eric.

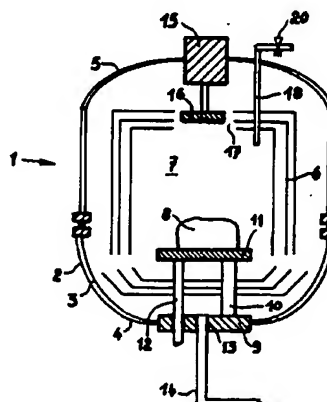
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Moutard.

(54) Procédé pour la formation, sur une pièce d'acier ou d'alliage d'acier d'une couche superficielle en un composé sulfuré présentant des propriétés antifriction.

(57) Le procédé selon l'invention consiste à placer les pièces à traiter dans une enceinte étanche (1) à l'intérieur de laquelle est réalisé un vide relatif, à porter ces pièces à un potentiel cathodique de manière à engendrer entre ces pièces et une anode, une décharge électroluminescente située dans la zone de décharge anormale de la courbe tension/intensité du courant anode/cathode, et à obtenir la formation d'un plasma sur les pièces, et à introduire dans l'enceinte (1), en présence de ce plasma, un gaz vecteur de soufre tel que, par exemple, du sulfure d'hydrogène  $H_2S$  de manière à obtenir, grâce à un phénomène de dissociation engendré par le plasma, une sulfuration superficielle de la pièce.

L'invention permet notamment de résoudre les problèmes de pollution qui affectaient les procédés de traitement électrolytiques utilisés jusqu'ici.



FR 2 688 010 - A1



5

10

- 1 -

PROCEDE POUR LA FORMATION, SUR UNE PIECE D'ACIER OU D'ALLIAGE D'ACIER, D'UNE COUCHE SUPERFICIELLE EN UN COMPOSE SULFURE PRESENTANT DES PROPRIETES ANTIFRICTION.

15

La présente invention concerne un procédé pour la formation, sur une pièce d'acier ou d'alliage d'acier, d'une couche superficielle en un composé sulfuré présentant des propriétés antifriction tel que, par exemple, un sulfure de fer (pur ou allié) dopé au soufre.

20

D'une manière générale, on sait que dans le but de diminuer les frottements, l'usure et le grippage de surfaces en contact de pièces mécaniques en mouvement, on a déjà proposé des procédés de traitement électrolytique selon lesquels les pièces à traiter, portées à un potentiel anodique, sont placées dans un bain d'électrolyte, par exemple de thiocyanate de potassium et de sodium fondu.

25

30

Au cours de l'électrolyse, il se produit une réaction de sulfuration due au soufre issu de la décomposition des sels du bain ainsi qu'un phénomène d'oxydation dû à l'oxygène présent dans le bain.

35

Les composés issus de cette réaction (sulfures et/ou oxydes) viennent en partie se fixer sur la pièce à traiter en formant la couche antifriction désirée.

Il s'avère que cette technique présente de nombreux inconvénients.

5 Tout d'abord, il s'agit d'une solution polluante, notamment en raison des dégagements de gaz toxiques qu'elle engendre et des déchets polluants, en particulier les déchets cyanurés.

10 Elle est énergétiquement coûteuse du fait du volume relativement important du bain d'électrolyte qui doit être maintenu à une température relativement élevée (de l'ordre de 200°C).

15 Elle exige une installation relativement complexe faisant nécessairement intervenir un circuit de régénération et/ou de filtrage de l'électrolyte.

20 Elle ne permet pas d'effectuer un contrôle efficace de l'action de l'oxygène qui se combine au fer au détriment de sa combinaison avec le soufre. En outre, ce type de traitement implique un nettoyage final des pièces, contraignant et particulièrement délicat, notamment dans le cas de pièces de forme complexe présentant des cavités.

25 L'invention a plus particulièrement pour but de supprimer ces inconvénients.

30 Elle propose, à cet effet, un procédé de traitement thermochimique sous vide, assisté par plasma, qui consiste à placer les pièces à traiter dans une enceinte étanche à l'intérieur de laquelle est réalisé un vide relatif, à porter ces pièces à un potentiel cathodique de manière à engendrer entre ces pièces et une anode, une décharge électroluminescente située dans la zone de décharge anormale de la courbe tension/intensité du courant anode/cathode, et à obtenir la formation d'un plasma sur  
35 les pièces, et à introduire dans l'enceinte, en présence

de ce plasma, un gaz vecteur de soufre tel que, par exemple, du sulfure d'hydrogène  $H_2S$  de manière à obtenir, grâce à un phénomène de dissociation engendré par le plasma, une sulfuration superficielle des pièces.

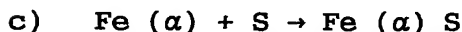
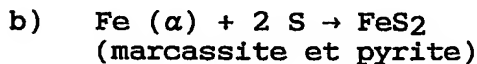
5

Avantageusement, les paramètres intervenant dans ce traitement tels que la température, la pression, la teneur en gaz de traitement et le potentiel cathodique, sont réglés de manière à favoriser les réactions suivantes :

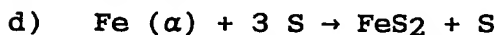
10



15



20



25

Des modes d'exécution du procédé selon l'invention seront décrits ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, avec référence aux dessins annexés dans lesquels :

30

La figure 1 est une coupe verticale d'un four de type cloche utilisable pour effectuer un traitement de sulfuration ionique conformément au procédé selon l'invention ;

35

La figure 2 est une représentation schématique d'une installation incorporant le four illustré figure 1 ;

40

La figure 3 est le diagramme temporel d'un cycle de sulfuration ionique.

Dans l'exemple représenté sur la figure 1, le four se compose d'une enceinte 1 sensiblement cylindrique à double parois 2, 3 entre lesquelles peut circuler un fluide de refroidissement. Cette enceinte 1 est réalisée

par l'assemblage étanche de deux parties au niveau d'un plan de jonction horizontal, à savoir : un fond bombé 4 et une partie supérieure 5 en forme de cloche.

- 5 A l'intérieur de l'enceinte 1 est disposé un moufle 6 en deux parties respectivement solidaires des deux parties de l'enceinte 1. Ce moufle délimite le laboratoire 7 à l'intérieur duquel sont disposées les pièces à traiter 8.
- 10 Le fond 4 comprend, dans sa partie centrale, une pièce traversante 9 en matière isolante sur laquelle est montée, grâce à des piliers 10 en matière électriquement isolante qui traversent la paroi inférieure du moufle 6, une platine électriquement conductrice 11 qui sert de
- 15 support des pièces 8.

- Au travers de la pièce 9 passe une liaison électriquement conductrice 12 connectée à un ensemble d'alimentation électrique à tension et intensité réglables, muni d'un
- 20 système de commutation rapide contre les amorçages d'arc. Cet ensemble (non représenté) est dimensionné de manière à porter la platine 11 et, en conséquence, les pièces à traiter 8 qu'elle supporte, à un potentiel cathodique de quelques centaines de volts par rapport à un potentiel
- 25 anodique auquel se trouve portée la paroi intérieure 3 du four.

- La pièce 9 comprend, en outre, un orifice 13 dans lequel débouche une canalisation de pompage 14 reliée à un
- 30 groupe de pompage (non représenté) comportant au moins une pompe primaire apte à obtenir, à l'intérieur de l'enceinte, un vide relatif de l'ordre de  $10^{-2}$  Torr.

- La partie centrale de la cloche 5 porte la motorisation
- 35 15 d'un ensemble de ventilation de type classique qui comporte une turbine 16 montée rotative dans un orifice 17 prévu dans la face supérieure du moufle 6.

Les gaz de traitement et/ou ceux servant à effectuer le purgeage de l'enceinte et le refroidissement des pièces sont injectés à l'intérieur du laboratoire, grâce à un conduit d'admission 18 passant successivement au travers de la cloche 5 et au travers du moufle 6. Ce conduit d'admission est raccordé à une ou plusieurs sources de gaz, par exemple par l'intermédiaire d'une vanne d'isolement 20, de manodétendeurs et de débitmètres massiques (non représentés).

Dans l'exemple illustré sur la figure 2, l'installation comprend en outre un circuit annexe 22 pour l'injection d'un gaz de traitement (par exemple de sulfure d'hydrogène) indépendant du circuit d'injection de gaz de traitement précédemment évoqué et comprenant également une vanne d'isolement 23 et un débitmètre massique 24.

Le cycle de traitement, réalisé conformément au procédé selon l'invention, comprend tout d'abord une phase de traitement préalable de la surface des pièces, ce traitement pouvant comprendre un dégraissage des pièces dans un bain de trichloroéthane, notamment en vue d'éliminer la présence d'huiles d'usinage, de graisses, etc...

Une fois cette préparation effectuée, les pièces sont disposées sur la platine support 11 du four, lequel est ensuite refermé de façon étanche.

Le volume intérieur de l'enceinte est alors porté à un vide relatif inférieur à 0,3 mbar, de manière à assurer un purgeage du four (phase P1 indiquée sur la figure 3) de façon à éliminer l'oxygène, cette phase de purgeage étant effectuée à la température ambiante  $T_{amb}$ .

On procède alors à un décapage des pièces par bombardement ionique dans une atmosphère gazeuse constituée de 100 % d'hydrogène injecté par le conduit d'admission 18 (phase P2). Cette injection d'hydrogène ramène la pres-



5 sion à une valeur d'environ 0,3 mbar qui sera maintenue constante pendant la phase de traitement. Le bombardement ionique est obtenu en établissant, entre cathode et anode, une différence de potentiel de plusieurs centaines de volts.

10 Au cours de cette phase de décapage, la température des pièces s'élève sous l'effet du plasma jusqu'à une valeur de l'ordre de 250°C qui constitue la température de traitement.

15 Une fois cette température stabilisée, on procède à l'injection du gaz de traitement ( $H_2S$ ) de manière à obtenir un mélange gazeux constitué de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène. On obtient alors un traitement de sulfuration ionique (phase P3) qui se poursuit à pression et à température constantes pendant une durée fonction de l'épaisseur de la couche de sulfure de fer que l'on désire obtenir sur les pièces.

20 Une fois cette phase de traitement terminée, on procède à un balayage du volume intérieur du four avec un gaz inerte, tel que de l'azote, et à un refroidissement accéléré du four (phase P4). La pression à l'intérieur de l'enceinte est alors ramenée à la pression atmosphérique.

30 A l'aide d'un four tel que celui précédemment décrit, des couches de sulfure de fer de type  $FeS$  d'épaisseur de l'ordre de 1  $\mu m$  présentant une bonne adhérence sur des surfaces d'acier, ont été obtenues dans les conditions suivantes :

- temps de la phase de sulfuration ionique : 2 h
- température : 200°C
- 35 - pression : 3 mbar - 300 Pa
- débit  $H_2 + H_2S$  : 850 ml/mm
- %  $H_2S$  : 6 à 10 %
- %  $H_2$  : complément

Il apparaît qu'un avantage important du procédé précédemment décrit consiste en ce qu'il est réalisable à des températures de traitement relativement basses (inférieures à 300°C, voire même proches de 200°C), c'est-à-dire de l'ordre de celle des procédés de traitement de type électrolytique, et ce, sans présenter les inconvénients de ces derniers (pollution, coût énergétique, oxydation, etc...).

10

Bien entendu, l'invention ne se limite pas au mode d'exécution précédemment décrit.

15

Ainsi, par exemple, le four peut comprendre des moyens de chauffage tels que des résistances chauffantes placées à l'intérieur du moufle pouvant servir à préchauffer les pièces, voire même les porter et les maintenir à la température de traitement. Dans ce cas, le potentiel cathodique pourra consister en un potentiel impulsionnaire présentant un rapport cyclique approprié pour obtenir un plasma froid, c'est-à-dire un plasma dont les dégagements calorifiques sont insuffisants pour élever les pièces à la température de traitement. Dans ce cas, il devient possible, en jouant sur l'alimentation des résistances chauffantes, d'effectuer un contrôle précis de la température de traitement.

20

25

# Revendications

1. Procédé pour la formation, sur une pièce  
 5 métallique en acier ou en alliage d'acier, d'une couche  
 superficielle en un composé sulfuré présentant des pro-  
 priétés antifriction,  
 caractérisé en ce qu'il consiste à placer les pièces à  
 traiter dans une enceinte étanche (1) à l'intérieur de  
 laquelle est réalisé un vide relatif, à porter ces pièces  
 10 à un potentiel cathodique de manière à engendrer entre  
 ces pièces et une anode, une décharge électroluminescente  
 située dans la zone de décharge anormale de la courbe  
 tension/intensité du courant anode/cathode, et à obtenir  
 la formation d'un plasma sur les pièces, et à introduire  
 15 dans l'enceinte (1), en présence de ce plasma, un gaz  
 vecteur de soufre tel que, par exemple, du sulfure  
 d'hydrogène  $H_2S$  de manière à obtenir, grâce à un phéno-  
 mène de dissociation engendré par le plasma, une sulfura-  
 tion superficielle de la pièce.

20

2. Procédé selon la revendication 1,  
 caractérisé en ce que les valeurs de pression de tempéra-  
 ture de teneur en gaz de traitement et de potentiel  
 cathodique sont réglées de manière à favoriser les réac-  
 25 tions suivantes :

- a)  $Fe (\alpha) + S \rightarrow FeS$   
 (troilite et pyrrhotine)
- 30 b)  $Fe (\alpha) + 2 S \rightarrow FeS_2$   
 (marcassite et pyrite)
- c)  $Fe (\alpha) + S \rightarrow Fe (\alpha) S$
- 35 d)  $Fe (\alpha) + 3 S \rightarrow FeS_2 + S$
- e)  $FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS + H_2S$

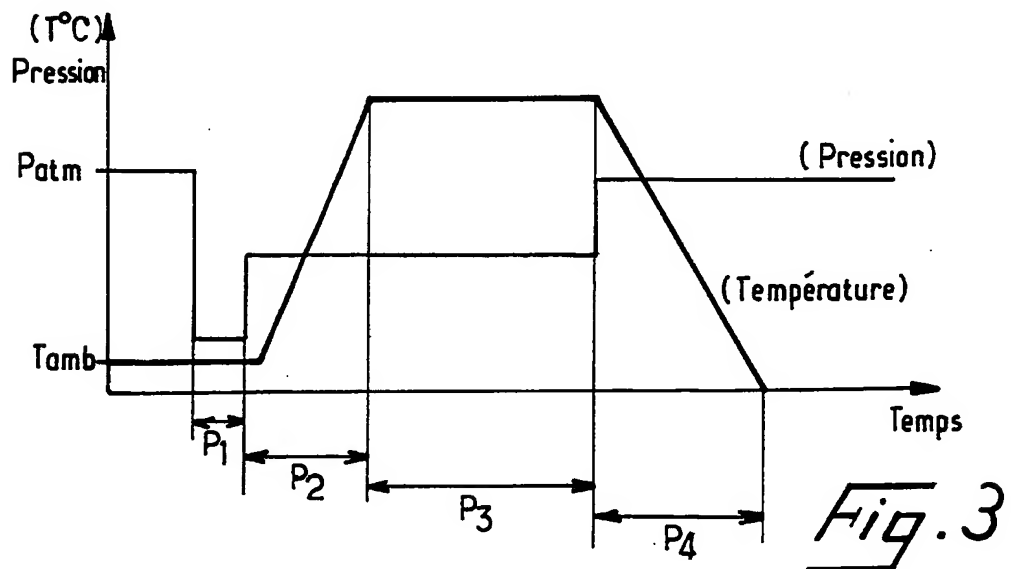
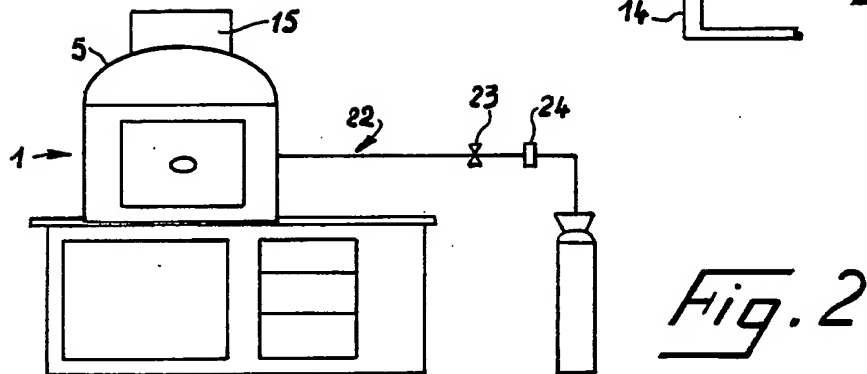
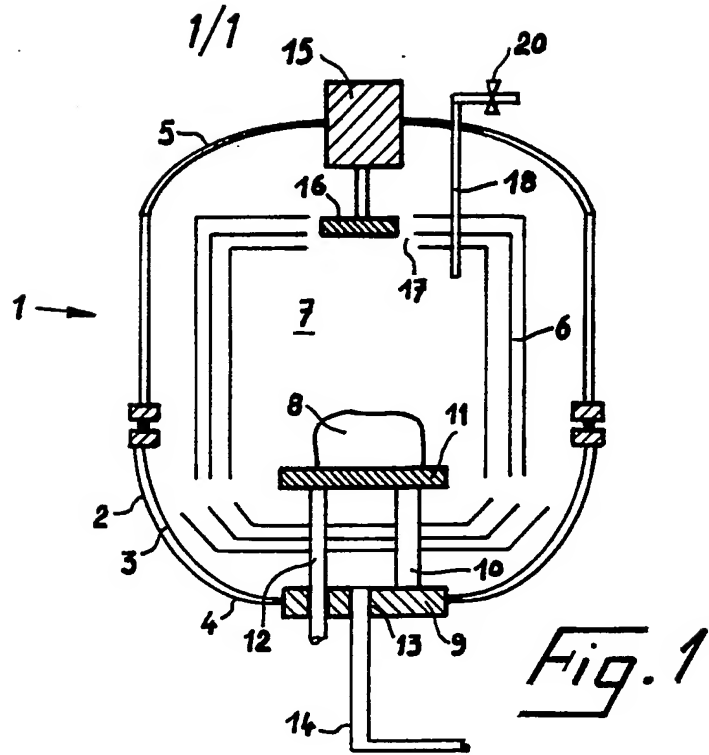
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et  
 40 2,  
 caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement au trai-  
 tement de sulfuration, une phase de purgeage du four et

une phase de décapage des pièces par bombardement ionique.

5           4. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que le gaz vecteur de soufre est un mélange d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène.

10           5. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que la température des pièces au cours de la phase de sulfuration est maintenue à une valeur inférieure à 300°C, de préférence voisine de 200°C.

15           6. Procédé selon l'une des revendications précédentes,  
caractérisé en ce que la phase de sulfuration est suivie d'une phase de balayage et de refroidissement accéléré du volume intérieur du four avec un gaz inerte.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9202487  
FA 469517

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	METADEx, abregé nr. 199209-56-1146, london,gb et ohio,usa;& heat treatment of metals,(china),dec:1991,pg (12) 44-46; zhou,r "glow discharge sulphurizing ..." *abregé*	1,2,5
X	----- COMPENDEX,abregé nr. EI8907066786, new-york,usa et karlsruhe,de;& heat treat- ment of metals,n.3,mar.1989,pg.7-11 zhang,ying-yi" experimental results ...." *abregé*	1,2
X	----- EP-A-0 218 916 (ZHANG YIFEI) * page 2, colonne 1, ligne 7 - ligne 19 * * page 4, colonne 5, ligne 1 - colonne 6, ligne 33; revendications 1,2,4 *	1,2,5
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 278 (C-312)6 Novembre 1985 & JP-A-60 125 366 ( HITACHI SEISAKUSHO ) 4 Juillet 1985 * abrégé *	1,2
A	----- FR-A-2 332 336 (VIDE ET TRAITEMENT) * revendications 1-3 *	3,6
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 81 (C-14)(563) 11 Juin 1980 & JP-A-55 47 378 ( HITACHI SEISAKUSHO ) 3 Avril 1980 * abrégé *	4
Date d'achèvement de la recherche 16 NOVEMBRE 1992		Examineur ELSEN D.B.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant